

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-317022

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F290/06  
C08F299/02  
C08G 59/40  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/038  
H05K 3/28  
H05K 3/46

(21)Application number : 2001-121902

(22)Date of filing : 20.04.2001

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

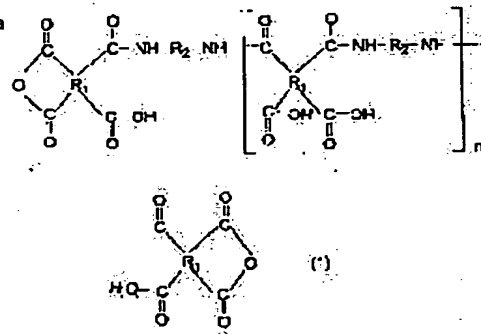
(72)Inventor : KOYANAGI TAKAO  
OZAKI TORU  
YOKOSHIMA MINORU

## (54) RESIN COMPOSITION, SOLDER RESIST RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCTS OF COMPOSITIONS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin composition having excellent photosensitivity, providing a cured product excellent in flexibility, solder heat resistance, heat deterioration resistance and electroless gold plating resistance, allowing developing with an organic solvent or a dilute alkaline solution and suitable for a solder resist and an interlayer insulation layer.

**SOLUTION:** The resin composition comprises (A) an oligomer obtained by reacting (a) a polyimide precursor represented by formula (1) (wherein, R1 denotes a 2-30C tetravalent organic group; R2 denotes a 2-240C bivalent organic group; and (n) is an integer of 0 or  $\geq 1$ ) and having a terminal anhydride group with (b) a hydroxyl group-containing maleimide compound and (c) a polyol compound as an optional component, and (B) a diluent.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-317022

(P2002-317022A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	2 H 0 2 5
299/02		299/02	4 J 0 2 7
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4 J 0 3 6
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 E 3 1 4
7/027	5 1 5	7/027	5 E 3 4 6
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-121902(P2001-121902)

(22) 出願日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

(72) 発明者 尾崎 徹

埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-8

最終頁に続く

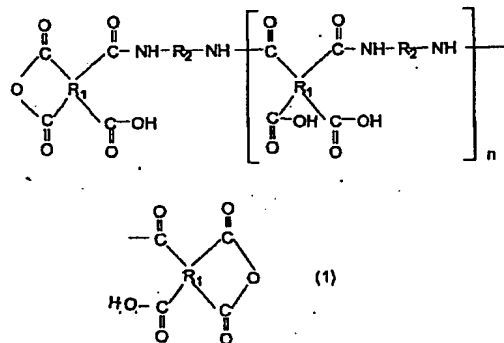
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

(57) 【要約】

【課題】感光性に優れ、硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】一般式(1)で表される末端無水物基を有するポリイミド前駆体(a)

【化1】



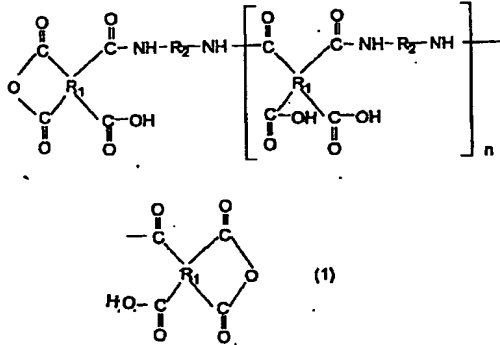
し、R<sub>2</sub>は炭素原子数2～240の2価の有機基を示し、nは0又は1以上の整数である。)と水酸基含有マレイミド化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)を反応させて得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有する樹脂組成物。

(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数2～30の4価の有機基を示

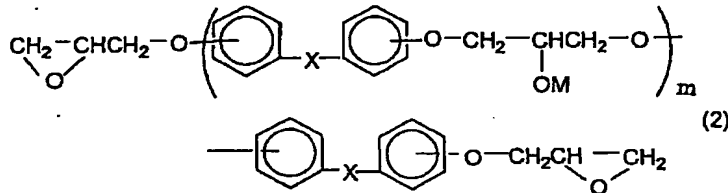
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される末端無水物基を有するポリイミド前駆体(a)

【化1】

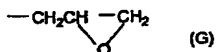


(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数2～30の4価の有機基を示し、R<sub>2</sub>は炭素原子数2～240の2価の有機基を示し、nは0又は1以上の整数である。)と水酸基含有マレイミド化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)を反応させて得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)



(式(2)中、Xは-CH<sub>2</sub>-又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であり、mは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式(G)を示す。

【化3】



但し、nが1の場合Mは式(G)を示し、nが1より大きい場合、Mの少なくとも1個は式(G)を示し残りは水素原子を示す。)で表されるエポキシ樹脂(d)である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】光重合開始剤(D)を含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項8】熱硬化成分(E)を含有する請求項1ないし7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項9】プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項10】請求項1ないし9のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項11】請求項10に記載の硬化物の層を有する物品。

\* 剤(B)を含有する樹脂組成物。

【請求項2】オリゴマー(A)の重量平均分子量が1,000～100,000である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】オリゴマー(A)の酸価が1～300mg KOH/gである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】水酸基含有マレイミド化合物(b)が1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂(d-1)とマレイミド基含有モノカルボン酸(e)の反応物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(d-2)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)と多塩基酸無水物(g)との反応物であるエチレン性不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)を含有する請求項1ないし4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(d-2)が式(2)

【化2】

【請求項12】プリント配線板である請求項11に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

30 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有し、プリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性(屈曲性)、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線(回路)パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にははんだが付着しないように保護するために、カバーコートもしくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストインキとしては、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いとい

3

う問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性（屈曲性）が要求されないリジット板のその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板（FPC）への使用は困難である。

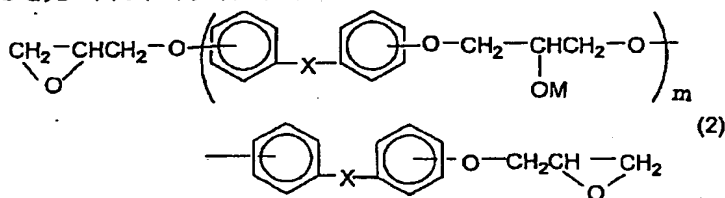
【0003】前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平2-269166号にはポリバラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平6-41485号にはポリバラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるため、スクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平2-173749号、特開平2-173750号、特開平2-173751号等にみられるような写真現像型のものの提案もみられるが、未だ充分な可撓性を付与するまでには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定のオリゴマー（Ａ）を用いることにより、光重合開始剤を使用しない、又は従来の使用量より少なくとも硬化性（感光性）に優れ、露光及び有機溶剤類や希アルカリ水溶液による現像により形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が可撓性に富み、はんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成するような有機溶剤又はアルカリ現像型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記のよう  
な課題を解決するために、特定のオリゴマー（Ａ）と希  
釈剤（Ｂ）を含有した樹脂組成物を使用することにより  
前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成す＊



【0010】(式(2)中、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、mは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式(G)を示す。

【化6】

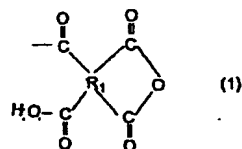
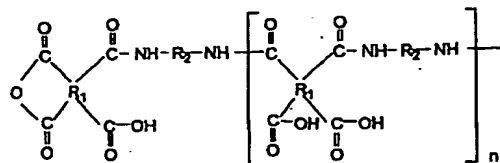
4

\* えるに至ったものである。即ち、本発明によれば、

【0006】(1)一般式(1)で表される末端無水物  
基を有するポリイミド前駆体(a)

【0007】

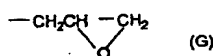
【化.4】



【0008】(式中、R1は炭素原子数2～30の4価の有機基を示し、R2は炭素原子数2～240の2価の有機基を示す、nは0又は1以上の整数である。)と水酸基含有マレイミド化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)を反応させて得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有する樹脂組成物、(2)オリゴマー(A)の重量平均分子量が1,000～100,000である(1)記載の樹脂組成物、(3)オリゴマー(A)の酸価が1～300mg KOH/gである(1)記載の樹脂組成物、(4)水酸基含有マレイミド化合物(b)が1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂(d-1)とマレイミド基含有モノカルボン酸(e)の反応物である(1)記載の樹脂組成物、(5)1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(d-2)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)と多塩基酸無水物(g)との反応物であるエチレン性不飽和基含有ポリカルボン酸(c)を含有する(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(6)1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(d-2)が式(2)

【 0 0 0 9 】

【化5】



【0011】但し、 $m$ が1の場合、 $M$ は式（G）を示  
50 し、残りは水素原子を示す。）で表されるエポキシ樹脂

(d-2)である(1)ないし(5)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(7)光重合開始剤(D)を含有する(1)ないし(6)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(8)熱硬化成分(E)を含有する(1)ないし(7)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(9)プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である(1)ないし(8)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(10)(1)ないし(9)のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、(11)(10)に記載の硬化物の層を有する物品、(12)プリント配線板である(11)に記載の物品、に関する。

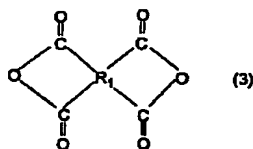
## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、オリゴマー(A)と希釈剤(B)との混合物である。ここで使用されるオリゴマー(A)の分子量は、重量平均分子量として、1,000~100,000が好ましく、その酸価は1~300mg KOH/gが好ましい。

【0013】本発明で用いられるオリゴマー(A)は、前記したように、前記一般式(1)で表される末端無水物基を有するポリイミド前駆体(a)と水酸基含有マレイミド化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)との反応生成物である。(a)成分である末端無水物基を有するポリイミド前駆体は、例えば前記一般式(1)で表すことができる。(a)成分は例えば一般式(3)

## 【0014】

## 【化7】



【0015】(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数が2~30の4価の有機性基を示す)で表されるテトラカルボン酸二無水物と一般式(4)

## 【0016】

## 【化8】



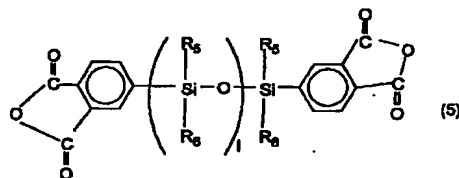
【0017】(式中、R<sub>2</sub>は炭素原子数が2~240、好ましくは2~60より好ましくは2~30の2価の有機性基を示す)で表されるジアミンとを有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

【0018】前記一般式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては特に制限は無く、例えばピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカ

ルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、m-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス〔4'-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス〔4'-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,7,8-フェナンスレンテトラカルボン酸、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタンエチレングリコールビス(アンヒドロトリメリート)等の芳香族テトラカルボン酸の二無水物、下記一般式(5)

## 【0019】

## 【化9】



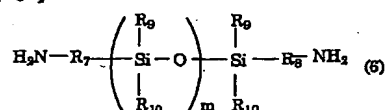
【0020】(式中、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は一価の炭化水素基、好ましくは炭素数1~10の炭化水素基、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基又は炭素数6~10のアール基(フェニル基、トリル基、ナフチル基)を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、「リットル」は1以上の整数である)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブテンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、2,3,5,6-ピリジントテトラカルボン酸、3,4,9,10-ベソレンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上の組み合わせで使用される。

【0021】前記一般式(4)で表されるジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔3-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔4-(3-アミノフ

エノキシ)〕ビフェニル、ビス〔1-(4-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔1-(3-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ベンゾフェノン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ベンゾフェノン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ベンズアニリド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ベンズアニリド、9, 9-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、9, 9-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、P-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、P-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、O-トリジン、O-トリジンスルホン、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ベンジジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-〔1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)〕ビスアニリン、4, 4'-〔1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)〕ビスアニリン、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、下記一般式 (6)

〔0022〕

〔化10〕



〔0023〕(式中、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は炭素原子数1~10の二価の炭化水素を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は一価の炭化水素基(好ましくは炭素数1~10)を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、mは1以上の整数である)で表されるジアミノポリシロキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、サン・テクノケミカル(株)製ジェファ-ミンD-230、D-400、D-200、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2001、EDR-148等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

〔0024〕(a)成分である末端無水物基を有するポリイミド前駆体は、既に知られた各種方法により製造することができる。例えば、前記テトラカルボン酸無水物とジアミンを必要に応じて用いる有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。

〔0025〕前記一般式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物と前記一般式(4)で表されるジアミンの使用量は、1.0/0.5~1.0/0.99(モル)の範囲とするのが好ましく、特に好ましくは1.0/0.5~1.0/0.9(モル)である。本発明で使用するポリイミド前駆体(a)の重量平均分子量としては500~100,000が好ましい。

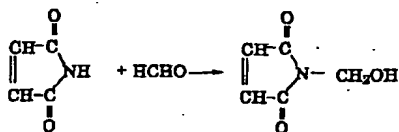
〔0026〕本発明で使用するポリイミド前駆体を生成する反応に使用する有機溶媒としては、例えば、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-ヘブタラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、1, 2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、トリエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、テトラエチレングリコール(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等を用いることができるが、ラクトン類やカーボネート類が好ましく用いることができる。

〔0027〕有機溶媒の使用料は、生成するポリイミド前駆体の1~10倍(重量比)とすることが好ましい。

〔0028〕水酸基含有マレイミド化合物(b)としては、例えば、反応式

【0029】

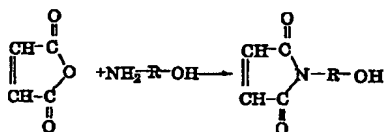
【化11】



【0030】で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは、反応式

【0031】

【化12】



【0032】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術（例えば、米国特許2526517号明細書、特開平2-268155号公報参照）などを用いて合成できる分子中に1個のマレイミド基と1個の水酸基を有するマレイミド化合物（b-1）、1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂（d-1）とマレイミド基含有モノカルボン酸

（e）の反応物である分子中に2個のマレイミド基と2個の水酸基を有するマレイミド化合物（b-2）等を挙げることができる。

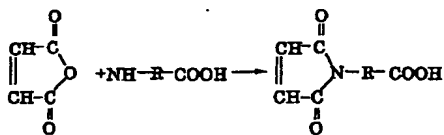
【0033】前記、1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオール-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、（1-アミノシクロペンタン）メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-（2-アミノエトキシ）エタノール等などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0034】前記、エポキシ樹脂（d-1）の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ピフェノールジグリシジルエーテル、ビ（テトラメチルフェノール）ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0035】前記、マレイミド基含有モノカルボン酸（e）の具体例としては、例えば、第1に、

【0036】

【化13】



【0037】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術（例えば、デー・エイチ・ライヒ（D. H. Rich）ら「ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリー（Journal of Medical Chemistry）」第18巻、第1004～1010頁（1975年）参照）を用いて合成できる化合物（e-1）、第2に、前記水酸基含有マレイミド化合物（b-1）と分子中に1個の酸無水物基を有する化合物（例、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸等）とのハーフエステル化物（e-2）等を挙げることができる。

【0038】前記、1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、β-アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、フェニルアラニン、ホモフェニルアラニン、α-メチルーフェニルアラニン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、α-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノカブロン酸、7-アミノヘプタン酸、2-アミノカブリン酸、3-アミノカブリン酸、6-アミノカブリン酸、8-アミノカブリン酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカブリン酸、9-アミノカブリン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノバルミチン酸、16-アミノバルミチン酸等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0039】前記、ハーフエステル化合物（e-2）は、前記水酸基含有マレイミド化合物（b-1）中の水酸基1化学当量と前記分子中に1個の酸無水物基を有する化合物中の無水物基約1化学当量を反応させることにより得ることができる。反応温度は60～100℃が好ましく、反応時間は1～10時間が好ましい。反応時に必要に応じて、有機溶剤を使用することもできる。

【0040】前記、エポキシ樹脂（d-1）とマレイミド基含有モノカルボン酸（e）との反応は、無溶媒もしくは、アルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には、溶剤類、例えばアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ



メチルエーテル、ジブロビレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキルなどのエステル類； $\gamma$ -ブチロラクトンなどの環状エステル類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等を好ましく使用できる。

【0041】反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物に対して0.1～10重量%である。触媒の具体例は、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0042】又、反応中、重合防止の目的で重合防止剤を使用することもできる。重合防止剤の具体例は、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン等を挙げることができる。該重合防止剤の使用量は、反応物に対して0.05～3重量%である。

【0043】好ましい水酸基含有マレイミド化合物(b)としては、前記、エポキシ樹脂(d-1)とマレイミド基含有モノカルボン酸(e)の反応物であるマレイミド化合物(b-2)等を挙げることができる。

【0044】任意成分としてのポリオール化合物(c)の具体例としては、アルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコンポリオール及びエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0045】アルキルポリオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0046】ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジェチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ヘキサジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等ジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル

酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100～100,000が好ましい。

【0047】付加重合ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

【0048】ポリエーテルポリオールとしては、PEG系、PPG系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

【0049】上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物又はプロピレンオキシド付加物等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。

【0050】エポキシ(メタ)アクリレートとしては、前記、エポキシ樹脂(d-1)と(メタ)アクリル酸との反応物等を挙げることができる。好ましいエポキシ(メタ)アクリレートとしては、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリル酸エステル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0051】その他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの共重合物である(メタ)アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0052】本発明で用いられるオリゴマー(A)は、例えば以下の様にして製造することができる。第一法としては、一般式(1)で表される末端無水物基を有するポリイミド前駆体(a)と水酸基含有マレイミド化合物(b)と任意成分としてのポリオール化合物(c)を同時に仕込み反応させる。第二法としては、(a)成分と(b)成分を反応させ、次いで(c)成分を反応させる。又は(a)成分と(c)成分を反応させ、次いで

(b)成分を反応させる等である。  
 【0053】(a)成分中の無水物基1当量に対して、  
 (b)+(c)成分の総量中の水酸基1.0~2.0当  
 量を反応させるのが好ましい。(b)+(c)成分の総  
 量を100重量部とした場合、(b)成分及び(c)成  
 分の使用割合としては、(b)成分は、30~100重  
 量部が好ましく、特に好ましくは50~100重量部で  
 あり、(c)成分は、0~70重量部が好ましく、特に好  
 ましくは0~50重量部である。オリゴマー化反応の反  
 応温度は、常温~150℃、好ましくは50~100℃  
 である。なお、この反応時には、前記の溶剤類や下記の  
 反応性希釈剤(B-2)を加えても良い。

【0054】本発明では、希釈剤(B)を使用する。希  
 釈剤(B)の具体例としては、例えば前記の溶剤類やブ  
 タノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、  
 グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル(又はモ  
 ノエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチ  
 ル(又はモノエチル)エーテル、テトラエチレングリコ  
 ールモノメチル(又はモノエチル)エーテル等のアルコ  
 ール類等の有機溶剤類(B-1)やカルピトール(メ  
 タ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレ  
 ート、アクリロイルモルホリン、トリメチロールプロパ  
 ントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールト  
 リ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ  
 (メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ  
 及びヘキサ(メタ)アクリレート等の反応性希釈剤(B  
 -2)等があげられる。

【0055】本発明の樹脂組成物に含まれる(A)及び  
 (B)成分の量は、(A)+(B)合計で組成物中10  
 ~90重量%が好ましく、特に20~80重量%が好ま  
 しく、又、(A)と(B)の使用割合は、(A)が10  
 ~90重量%、(B)が10~90重量%が好ましい。

【0056】本発明では、エチレン性不飽和基含有ポリ  
 カルボン酸樹脂(C)を使用しても良い。エチレン性不  
 飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)は、前記したよう  
 に1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹  
 脂(d-2)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボ  
 ン酸(f)と多塩基酸無水物(g)との反応生成物であ  
 る。

【0057】1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する  
 エポキシ樹脂(d-2)としては、例えば上記一般式  
 (2)で示されるエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エ  
 ポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノ  
 ール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラ  
 ック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキ  
 シ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ピキレノール型エポキ  
 シ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエ  
 ーテル類；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシ  
 ルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサ  
 ンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシ

メチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレ  
 ート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘ  
 キサンなどの樹環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジ  
 ルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステ  
 ル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエ  
 ステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン  
 などのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌ  
 レートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる  
 が、一般式(2)で示されるエポキシ樹脂が好ましい。  
 なお、一般式(2)におけるnはエポキシ当量から計算  
 される。

【0058】一般式(2)で示されるエポキシ樹脂(d  
 -2)は、一般式(2)において、Mが水素原子である  
 原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエピクロ  
 ヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させることにより  
 得ることができる。原料エポキシ化合物は市販されてお  
 り、例えばエピコートシリーズ(エピコート1009、  
 1031；油化シェルエポキシ(株)製)、エピクロ  
 シリーズ(エピクロンN-3050、N-7050；大  
 日本インキ化学工業(株)製)、DERシリーズ(DE  
 R-642U、DER-673MF；ダウケミカル  
 (株)製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、YD  
 Fシリーズ(YDF-2004、2007；東都化成  
 (株)製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂等があげ  
 られる。

【0059】原料エポキシ化合物とエピハロヒドリンの  
 反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に、  
 行われる。エピハロヒドリンの使用量は、原料エポキシ  
 化合物におけるアルコール性水酸基1当量に対して1当  
 量以上使用すれば良い。しかしながらアルコール性水酸  
 基1当量に対して15当量を超えると増量した効果はほ  
 とんどなくなる一方、容積効率が悪くなる。

【0060】反応を行う際に、アルカリ金属水酸化物を  
 使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性  
 ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウム  
 などが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金  
 属水酸化物の使用量は、式(2)で表される化合物のM  
 が水素原子である原料エポキシ化合物のエポキシ化した  
 いアルコール水酸基1当量に対してほぼ1当量使用すれ  
 ば良い。式(2)で表される化合物のMが水素原子であ  
 る原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基を全量エポ  
 キシ化する場合に過剰に使用しても構わないが、アルコ  
 ール性水酸基1当量に対して2当量を超えると若干高分  
 子化が起こる傾向にある。

【0061】反応温度は、30~100℃が好ましい。  
 反応温度が30℃未満であると反応が遅くなり長時間の  
 反応が必要となる。反応温度が100℃を超えると副反  
 応が多く起こり好ましくない。

【0062】反応終了後、過剰のエピハロヒドリン及び  
 ジメチルスルホキシドを減圧下留去した後、有機溶剤に

生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

【0063】エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ダイマー、などが挙げられ、なかでも(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0064】前記、エポキシ樹脂(d-2)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)を反応させ、エポキシ(メタ)アクリレート化合物を得る。エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して(f)成分の総量のカルボキシル基の0.3~1.2当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは、0.9~1.05当量である。

【0065】反応時又は反応後に、希釈溶剤として、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類の1種又は2種以上を加えてもよい。

【0066】又、反応時又は反応後に、前記の反応性希釈剤(B-2)の1種又は2種以上を使用することができる。

【0067】更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチピン、トリフェニルホスフィン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1~10重量%、特に好ましくは、0.3~5重量%である。

【0068】反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。反応温度は、60~150℃、特に好ましくは80~120℃である。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。

【0069】次いで、多塩基酸無水物(g)を反応させる。多塩基酸無水物(f)としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。その使用量は、前記エポキシ(メタ)アクリレート中の水酸基に対して、水酸基

1当量あたり、前記の多塩基酸無水物の好ましくは0.05~1.00当量反応させる。反応温度は、60~150℃、特に好ましくは80~100℃である。

【0070】その使用量は、前記(A)+(B)成分100重量部に対して20~300重量部、好ましくは30~200重量部となる割合が適当である。

【0071】本発明では、光重合開始剤(D)を使用しても良い。光重合開始剤(D)としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジェトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントニン、2-イソプロピルチオキサントニン、2-クロロチオキサントニンなどのチオキサントニン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4,4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0072】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0073】光重合開始剤(D)の使用量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の総重量100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部となる割合が好ましい。

【0074】本発明は、上述した各成分に更に硬化系成分として、熱硬化成分(E)を用いることが好ましく、これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。本発明で用いる熱硬化成分(E)としては、オリゴマー(A)、エチレン性不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹

脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ピキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサノールボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン類；トリグリシジリソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合体皮膜を形成することができ好ましい。

【0075】メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0076】オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2，5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2，4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0077】フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが

挙げられる。

【0078】これらの熱硬化成分(E)の中でも特に(A)及び(C)成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

【0079】上記熱硬化成分(E)の使用量の好適な範囲は、通常、前記(A)及び(D)成分中のカルボキシル基1個当たり、該熱硬化成分(E)の官能基が0.2～3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1.0～1.5当量となる割合が好ましい。

【0080】また、上記熱硬化成分(E)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記(A)及び(C)成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール

化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2，4-ジアミノトリアジン、2，4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2，4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0081】さらに、本発明では、前記したオリゴマー(A)、希釈剤(B)、エチレン性不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)、光重合開始剤(D)及び熱硬化成分(E)に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0082】なお、前記のような(E)成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、(A)及び(C)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記(E)成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0083】本発明の樹脂組成物は、支持体として例えば重合体フィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルム)上に希釈剤(B)として使用している有機溶剤類(B-1)を蒸発させ積層して感光性フィルムとして用いることもできる。

【0084】本発明の樹脂組成物(液状又はフィルム状)は、電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5～160μm程度で、1～60μm程度が好ましい。

【0085】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160 $\mu$ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常60～110℃、好ましくは60～100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を通常10～2000mJ/cm<sup>2</sup>程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～200℃、好ましくは140～180℃の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0086】上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジェチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、水、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0087】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0088】（末端無水物基を有するポリイミド前駆体（a）の合成例）

合成例1

2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン32.8（0.08モル）ジェファーマンD-2000（サン・テクノケミカル（株）商品名、ポ

リオキシアルキレンジアミン、分子量2000）40.0（0.02モル）及び $\gamma$ -ブチロラクトン537.2を仕込んだ後、45℃に昇温し、43～50℃に保ちながら、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリット）61.5（0.15モル）、を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して、固形分の酸価（mg KOH/g）167不揮発分20%末端水物基含有のポリイミド前駆体溶液（a-1）を得た。

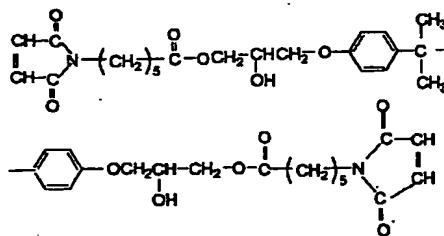
10 【0089】（水酸基含有マレイミド化合物（b）の合成例）

合成例2

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（東都化成（株）製、YD-8125、エポキシ当量173）346g、マレイミドカブロン酸414g、カルビトールアセテート410.8g、P-メトキシフェノール0.6g及びトリフェニルホスフィン2.3gを仕込み、98℃で約32時間反応させ、酸価（mg KOH/g）が3.0以下になった後、反応を終了し、固形分濃度65重量%の下記構造式の物質を主成分とする反応物（b-1）を得た。

【0090】

【化14】



【0091】（オリゴマー（A）の合成例）

合成例3

合成例1で得たポリイミド前駆体溶液（a-1）6715g、合成例2で得た水酸基含有マレイミド化合物（b-1）1173.7gを仕込み、85℃で10時間反応し、固形分の重量平均分子量が約6300（GPC法による）で固形分の酸価が80mg KOH/gの固形分26.7%のオリゴマー（A-1）を得た。

【0092】合成例4

40 合成例1で得たポリイミド前駆体溶液（a-1）26860g、合成例2で得た水酸基含有マレイミド化合物（b-1）2347.4g及びビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリル酸エステル（（c）成分）484gを仕込み、85℃で10時間反応し、固形分の重量平均分子量が約11000（GPC法による）で固形分酸価が92mg KOH/gの固形分、24.9%のオリゴマー（A-2）を得た。

【0093】（エチレン性不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（C）の合成例）

合成例5

21

前記、一般式(2)においてXが $-\text{CH}_2-$ 、Mが水素原子、平均の重合度nが6.2であるビスフェノールF型エポキシ化合物(エポキシ当量950g/eq、軟化点85℃)380gとエピクロロヒドリン925gをジメチルスルホキシド462.5gに溶解させた後、攪拌下で70℃で98.5%NaOH60.9g(1.5モル)を100分かけて添加した。添加後さらに70℃で3時間反応を行なった。反応終了後、水250部を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロロヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン750部に溶解させ、更に30%NaOH10部を加え、70℃で1時間反応させた。反応終了後、水200部で2回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量310g/eq、軟化点69℃のエポキシ樹脂(d-2)を得た。得られたエポキシ樹脂(d-2)は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノールF型エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基6.2個のうち約5個がエポキシ化されたものであった。このエポキシ樹脂(d-2)310g及びカルビトールアセテート207.1gを仕込み、90℃に加熱攪拌し、溶解した。得られた溶液を60℃まで冷却し、アクリル酸72.0g、メチルヒドロキノン0.8g、トリフェニルホスフィン1.8gを加え、80℃で加温溶解し、98℃で\*

22

\*35時間反応させ、酸価(mgKOH/g)が1.0、固形分が65重量%であるアクリル酸エステル化物を得た。次いで、このアクリル酸エステル化物591.7g、テトラヒドロ無水フタル酸152g、カルビトールアセテート81.8gを仕込み、90℃で10時間反応し、固形分酸価が105.5mgKOH/g、固形分が65%であるエチレン性不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C-1)を得た。固形分の重量平均分子量は約7500(GPC法による)であった。

10 【0094】実施例1~3、比較例1~3

本発明のレジスト組成物を表1の配合組成にしたがって配合、溶解及び混練し調製した。次いで調製したレジスト組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板(イミドフィルムに銅箔を積層したもの)に塗布し、80℃で20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて600mJ/cm<sup>2</sup>の積算露光量で紫外線を照射し、1wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で現像を行い、さらに150℃で60分熱硬化して試験基板を作製した。得られたレジスト組成物について、感光性能の評価を行った。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表2に示す。なお、評価方法及び評価基準は、以下に示します。

【0095】

表1

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	2
(A) 成分						
合成例3で得た樹脂(A-1)	374.5					
合成例4で得た樹脂(A-2)		281.4	187.3			
(B) 成分						
KAYARAD DPHA*1	16	16	16	16	16	16
カルビトールアセテート			10		10	
(C) 成分						
合成例5で得た樹脂(C-1)		46.2		154	154	154
(D) 成分						
イルガキュア-907*2	4	2	2	10	10	3
カヤキュア-DETX-S*3	0.48	0.24	0.24	1.2	1.2	0.36
(E) 成分						
YX-4000*4	30	30		30		30
DEN-438*5			30		30	
その他						
微粉シリカ(充填剤)	10	10	10	10	10	10

23

メラミン（エポキシ硬化促進剤）1.2  
KS-66（消泡剤）\*6 1.0

【0096】注）.

\*1；KAYARAD DPHA：日本化薬（株）製、ジベンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

\*2；イルガキュアー907：チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、光重合開始剤、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノ-プロパン-1-オン。

\*3；カヤキュアーDET-X-S：日本化薬（株）製、光重合開始剤、2, 4-ジエチルチオキサントン。

\*4；YX-4000：油化シェルエポキシ社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂。

\*5；DEN-438：ダウケミカル社製、フェノール・ノボラックエポキシ樹脂。

\*6；KS-66：信越化学工業社製、シリコン系消泡剤。

【0097】評価方法及び評価基準

(1) 感光性：乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段（ストファー社製）を密着させ積算光量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm<sup>2</sup>のスプレー圧で現像されずに残った塗膜の段数を確認する。下記の基準を使用した。

○・・・6段以上。

△・・・4～5段。

×・・・3段以下。

(2) 現像性：80℃で60分間塗膜の乾燥を行い、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

×・・・目視により残留物有り。

【0098】(3) はんだ耐熱性：試験基板にロジン系フラックスを塗布して260℃の溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態を判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

【0099】(4) 可撓性：試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

\*

24

1.2 1.2 1.2 1.2 1.2 1.2  
1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0

\*△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0100】(5) 耐熱劣化性：試験基板を125℃で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

10 △・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0101】(6) 無電解金メッキ耐性：以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロテープ（R）粘着テープで剥離したときの状態で判定した。

○・・・異常無し。

△・・・若干剥離あり。

×・・・剥離なし。

【0102】無電解金メッキ方法：試験基板を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20V o 1%水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10V o 1%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルメッキ液の20V o 1%水溶液（PH4.6）に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V o 1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレスUP15V o 1%とシアン化金カリウム3V o 1%の水溶液、PH6）に20分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をより切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

【0103】

表2

項 目	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
感光性	○	○	○	○	○	×
現像性	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	×	×	×
耐熱劣化性	○	○	○	×	×	×

無電解金メッキ性 ○ ○ ○ ○ ○ ×

【0104】表2に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、光重合開始剤の使用量を少なくしても十分な感光性を有し、良好なアルカリ現像性を示し、又はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れた硬化膜を与える。

【0105】

【発明の効果】本発明により、光重合開始剤の使用量が\*

\*少なくとも十分な硬化性を有し、硬化物の可撓性やはんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	ターム (参考)	
G 0 3 F	7/038	5 0 4	G 0 3 F	7/038	5 0 4
H 0 5 K	3/28		H 0 5 K	3/28	D
	3/46			3/46	T
(72)発明者 横島 実			F ターム (参考)		
茨城県取手市井野台 4 - 6 - 32			2H025 AA00 AB15 AD01 BC69 BC74		
			BC81 BC92 CC03 CC17 FA03		
			FA17		
			4J027 AB10 AB29 AB32 AE07 AH03		
			AJ05 BA13 BA23 BA26 BA27		
			BA28 CB10 CC05 CD10		
			4J036 AA01 AC02 AD08 AF06 AG06		
			AG07 AJ18 DC12 DC41 DC45		
			FB11 FB12 FB14 JA09 JA10		
			KA01		
			5E314 AA27 AA32 CC07 DD07 FF06		
			FF19 GG08 GG14		
			5E346 AA12 CC09 DD03		